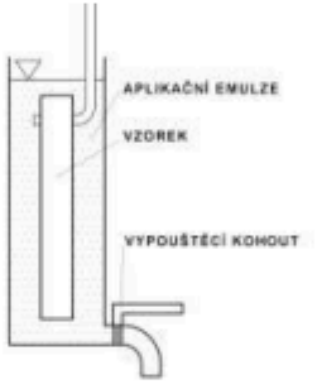
Hodnocení účinnosti procesu odmašťování

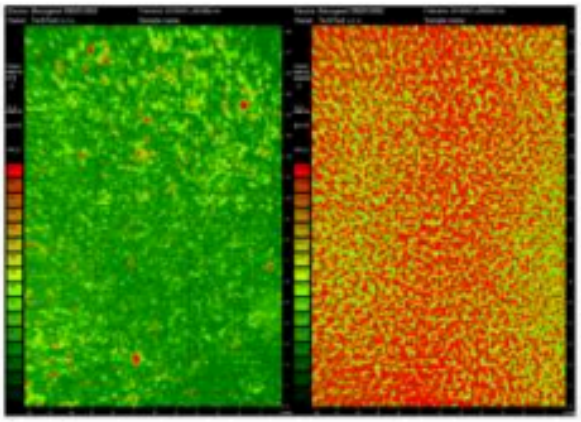
Michal Zoubek [a], Jan Kudláček [a], Alexandr Kopřiva [a], Petr Chábera [b]
[a] ČVUT v Praze, Fakulta strojní, Ústav strojírenské technologie
[b] TechTest, s.r.o., Jaroměř

V případě tvorby jakékoliv povrchové úpravy má provedení předúpravy povrchu zcela zásadní vliv na výsledné kvalitativní a funkční vlastnosti povlaku. Pouze kvalitní a dostatečná předúprava povrchu zajišťuje splnění požadavků na přilnavost, životnost, vzhledové vlastnosti a spolehlivost povrchové úpravy. Povrchové úpravě, jenž z hlediska technologického postupu výroby strojní součásti ve většině případů představuje finální technologii, předchází celá řada operací, během kterých dochází ke kontaminaci povrchu předmětu mastnými nečistotami (konzervační či tvářecí oleje, řezné kapaliny apod.). Z tohoto důvodu je nezbytné před samotnou realizací povrchové úpravy vhodným způsobem odstranit tyto nepřípustné nečistoty. V případě galvanického procesu nanášení povlaků je odmašťovací proces realizován nejčastěji postřikem, ponorem, ponorem za působení ultrazvuku či elektrolyticky za působení vhodného odmašťovacího prostředku. Nejen možnosti zvolené technologie, ale i použitý odmašťovací prostředek, teplota a doba odmašťovacího procesu mají značný vliv na výsledný stav povrchu. V rámci výzkumu na Ústavu strojírenské technologie ČVUT v Praze bylo v rámci spolupráce s firmou TechTest, s.r.o., vytipováno několik odmašťovacích prostředků pro technologie odmašťování ponorem, ponorem s mícháním, ultrazvukové a elektrolyticky a pomocí zařízení pro detekci mastných nečistot Recognoil byla sledována a porovnávána jejich účinnost. Princip experimentu, způsob vyhodnocování a získané poznatky jsou předmětem tohoto příspěvku.[1]

Aby bylo možné porovnávat účinnost jednotlivých odmašťovacích prostředků, bylo nejprve nutné zajistit rovnoměrné nanesení olejového filmu na vhodné vzorky. V případě experimentu bylo použito ocelových plechů Q-Panel o rozměrech 152 x 101,6 x 0,8 mm (Ra = 0,88 µm). Nanesení olejového filmu bylo provedeno vypouštěcí metodou (viz. obr.1) na předem předvážený vzorek (analytické váhy Mettler H64). Princip vypouštěcí metody spočívá v použití aplikační emulze (technický benzín a olej), do které je na předem stanovenou dobu ponořen vzorek a následně je provedeno plynulé vypuštění této emulze. Po odtékání technického benzínu dojde k vytvoření souvislého olejového filmu (obr. 2). Takto připravený vzorek byl opět zvážen ke stanovení hmotnosti naneseného filmu.



Obr. 1. Schéma vypouštěcí metody



Obr. 2. Stav povrchu před a po aplikaci olejového filmu

Pro zajištění opakovatelnosti a reprodukovatelnosti měření znečištění povrchu bylo zcela záměrně zvoleno zařízení Recognoil. Zařízení Recognoil využívá k detekci nečistot princip fluorescence. Ozářením kontaminovaného povrchu zářením kratší vlnové délky lze v oboru následných delších vlnových délek pozorovat jev fluorescence, který je zachycen pomocí detektoru a dále softwarově vyhodnocován. Samotné měření pomocí zařízení Recognoil je nedestruktivní a spočívá v přiložení detektoru na kontaminovaný povrch. Analýzou, která probíhá přibližně do tří vteřin, dochází k vytvoření obrazového výstupu stavu povrchu a stanovení hodnoty fluorescence. Vzorkovací kalibrací použitého oleje lze následně za pomocí tohoto zařízení navíc stanovit plošnou koncentraci či tloušťku olejové vrstvy. Využití této metody v případě stanovení kvality odmašťovacího procesu je značně efektivní, snadno reprodukovatelné, uživatelsky a časově nenáročné. V případě hodnocení účinnosti procesu odmašťování lze za vhodný ukazatel kvality procesu považovat hodnotu fluorescence, která má býti po zvolené předúpravě povrchu v ideálním případě rovna hodnotě fluorescence upravovaného materiálu. Pro zpřesnění experimentu byl mimo změn hodnot fluorescence dále sledován hmotnostní úbytek mastných nečistot.[1][2]

V případě jednotlivých technologií předúpravy byly použity výrobci doporučené provozní teploty lázní a koncentrace odmašťovacích prostředků. Sledována byla následně závislost doby odmašťovacího procesu na

stupni odmaštění. Pro zajištění měření v minimálně znečištěné lázni byla vždy po odmaštění pěti vzorků znovu vytvořena nová lázeň. V případě odmašťování ponorem, ponorem s mícháním a ponorem za působení ultrazvuku, bylo porovnáváno šest alkalických odmašťovacích prostředků (v textu z důvodu ochrany třetích stran označeny A – F). Pro elektrolytický způsob odmaštění byly zvoleny dva typy alkalických prostředků (označeny G, H). Samotný postup měření probíhal následovně: příprava vzorků pro nanesení olejového filmu (ultrazvukové odmaštění, oplach v destilované vodě, vysušení, zjištění hodnot fluorescence a zjištění hmotnosti vzorku), nanesení olejového filmu, zjištění hmotnosti a fluorescence olejového filmu, odmaštění v testovaném prostředku, oplach, vysušení, stanovení hmotnostního úbytku mastných nečistot, zjištění změny fluorescence. Pro snížení nejistoty měření byla vždy stanovená výchozí hodnota fluorescence olejového filmu tak, aby bylo dosaženo stejných výchozích podmínek pro jednotlivá měření. Stanovení hmotnostních úbytků a hodnot fluorescence probíhalo pro každý vzorek třikrát (obr.3).

Obr. 3. Schéma měření fluorescence

Obr. 4. Zařízení Recognoil a SW Recognoil Professional

V případě měření odmašťovacího procesu ponorem, ponorem s mícháním a ultrazvukem byly sledované časy odmašťování 1 až 20 min (viz. tab.1 a 2). Pro vysokou účinnost ultrazvukového odmašťování byla dále sledována odmašťovací účinnost v časech do 1 min (10, 20 a 40 s). Pro elektrolytický způsob odmašťování byla sledována intenzita odmašťování do tří minut. Způsob zaznamenávání průběhu změny hodnot fluorescence a hmotnostních úbytků je uveden pro případ odmašťování ponorem a ponorem za působení ultrazvuku v tabulce 1 a 2. Z naměřených hodnot je patrná velmi vysoká účinnost ultrazvukového odmašťování. Za povšimnutí dále stojí, že v případě odmašťování pouze ponorem je kvalita odmašťovacího prostředku stěžejní. Při použití ultrazvukového způsobu odmaštění je působením kavitace rozdíl v účinnosti jednotlivých prostředků znatelně nižší. Pro stanovení vhodného přípravku lze v jednotlivých případech vycházet z porovnání hodnot hmotnostních úbytků či změny fluorescence. Tímto způsobem lze provést měření pro libovolné technologie předúpravy, parametry procesu a optimalizovat tak celý proces pro dosažení nejvyšší čistoty povrchu. Přehled účinnosti jednotlivých technologií udává graf 1, do kterého jsou zaneseny hodnoty fluorescence nejúčinnějšího porovnávaného prostředku dané technologie.

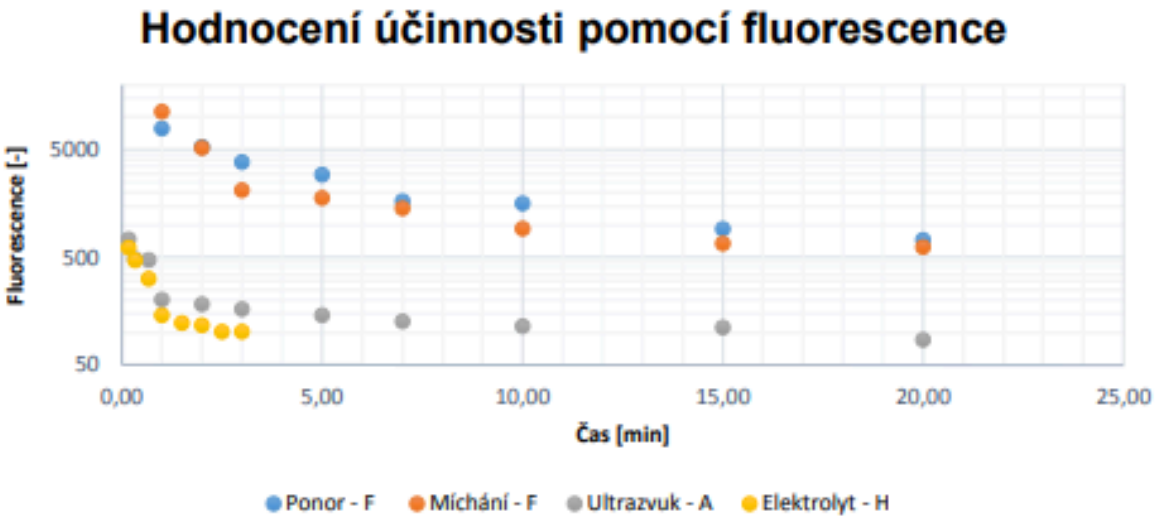
Tab.1. Průběh velikosti fluorescence [-] a hmotnostních úbytků [g] v závislosti na době odmašťování ponorem (výchozí hodnota fluorescence 15 000)

Průběh fluorescence [-] v závislosti na čase odmašťování						
Čas [min]	**A**	**B**	**C**	**D**	**E**	**F**
1	11 010	8 119	13 977	13 805	14 251	11 272
2	9 883	6 295	13 144	13 794	13 911	5 183
3	6 693	6 104	11 696	12 181	13 772	2 097
5	6 253	5 898	11 287	12 175	13 497	1 769
7	4 606	4 927	11 162	11 979	13 014	1 420
10	4 546	4 538	10 879	11 164	12 967	922
15	4 484	3 024	9 552	9 075	12 920	669
20	4 228	2 769	7 252	7 094	11 632	619
Průběh hmotnostních úbytků [g]						
1	- 0,0164	- 0,0164	- 0,0114	- 0,0048	- 0,0047	- 0,0175
2	- 0,0181	- 0,0285	- 0,0129	- 0,0054	- 0,0056	- 0,0215
3	- 0,0222	- 0,0294	- 0,0134	- 0,0086	- 0,0058	- 0,0258
5	- 0,0224	- 0,0300	- 0,0162	- 0,0118	- 0,0060	- 0,0280
7	- 0,0274	- 0,0314	- 0,0170	- 0,0120	- 0,0069	- 0,0280
10	- 0,0275	- 0,0317	- 0,0179	- 0,0129	- 0,0087	- 0,0314
15	- 0,0309	- 0,0329	- 0,0193	- 0,0131	- 0,0090	- 0,0472
20	- 0,0313	- 0,0355	- 0,0239	- 0,0140	- 0,0096	- 0,0499

Tab.2. Průběh velikosti fluorescence [-] a hmotnostních úbytků [g] v závislosti na době odmašťování za ultrazvukem (výchozí hodnota fluorescence 18 000)

Průběh fluorescence [-] v závislosti na čase odmašťování						
Čas [min]	**A**	**B**	**C**	**D**	**E**	**F**
1	201	389	308	389	4896	357
2	182	168	163	284	2008	275
3	164	125	140	208	1739	134
5	144	120	120	203	905	128
7	126	109	95	197	746	124
10	113	106	95	97	265	112
15	111	104	90	83	197	103
20	85	103	83	73	129	91
Průběh hmotnostních úbytků [g]						
1	- 0,0408	- 0,0365	- 0,0304	- 0,0306	- 0,0229	- 0,0303
2	- 0,0432	- 0,0324	- 0,0293	- 0,0324	- 0,0235	- 0,0311
3	- 0,0449	- 0,0355	- 0,0325	- 0,0327	- 0,0246	- 0,0320
5	- 0,0473	- 0,0360	- 0,0330	- 0,0328	- 0,0358	- 0,0346
7	- 0,0483	- 0,0380	- 0,0343	- 0,0371	- 0,0372	- 0,0364
10	- 0,0529	- 0,0388	- 0,0350	- 0,0436	- 0,0374	- 0,0444
15	- 0,0586	- 0,0401	- 0,0377	- 0,0478	- 0,0399	- 0,0508
20	- 0,0583	- 0,0403	- 0,0417	- 0,0512	- 0,0403	- 0,0532

Graf. 1. Graf porovnání jednotlivých metod procesu odmašťování



Jak je z výše uvedeného grafu patrné, nejlepších výsledků odmaštění lze dosáhnout při použití technologií elektrolytického a ultrazvukového odmaštění. Takovýto závěr není nijak překvapivý vzhledem k mechanickým jevům působících v kombinaci s kvalitním odmašťovacím prostředkem v případě těchto metod. Daleko zajímavější je vysoký rozdíl v odmašťovací účinnosti jednotlivých prostředků v případě metod ponorem a ponorem s mícháním. Je vhodné si uvědomit, že volba vhodného odmašťovacího prostředku a optimalizace parametrů odmašťovacího procesu je klíčová nejen pro dosažení kvalitní předúpravy, ale také jako prostředek snižování nákladů a pro konkurenceschopnost podniku. Nastíněný experiment lze obdobně využít při volbě nové technologie či rozhodovacím procesu o vhodném dodavateli odmašťovacího prostředku. Znalost účinnosti jednotlivých prostředků v konkrétních aplikacích přispívá nejen v počátečním rozhodovacím procesu, ale i v případě průběžných kontrol kvality lázně a samotných výrobků.

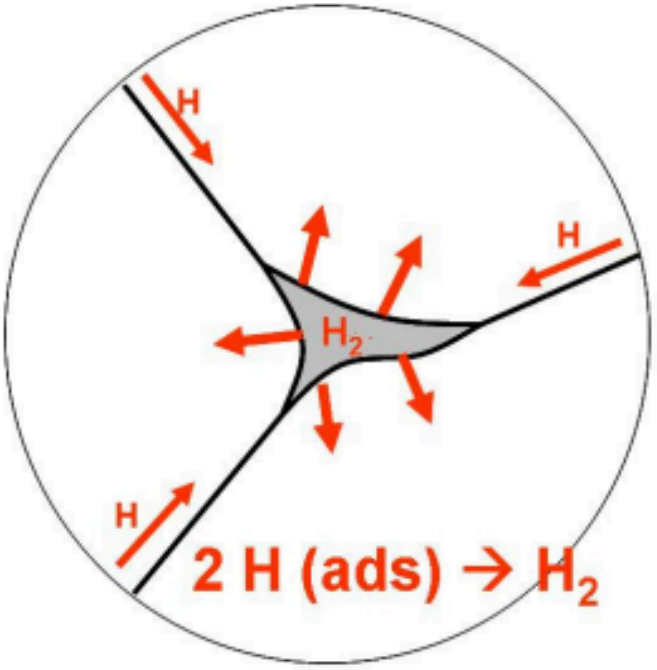
[1] CHÁBERA, Petr a Jan KUDLÁČEK. Progresivní metody detekce mastných látek na površích strojírenských výrobků.. *Tribotechnika* [online]. [cit. 2016-01-03]. Dostupné z: http://www.tribotechnika.sk/tribotechnika-12014/progresivni-metody-detekce-mastnych-latek-na-povrsich-strojirenskych-vyrobku.html
[2] CHÁBERA, Petr a Jan KUDLÁČEK. Nové možnosti detkce čistoty povrchu metodou UV-VIS spektroskopie. *Povrcháři* [online]. [cit. 2016-01-03]. Dostupné z: http://www.povrchari.cz/kestazeni/201501_povrchari.pdf

Inhibitory moření a důsledky navodíkování oceli

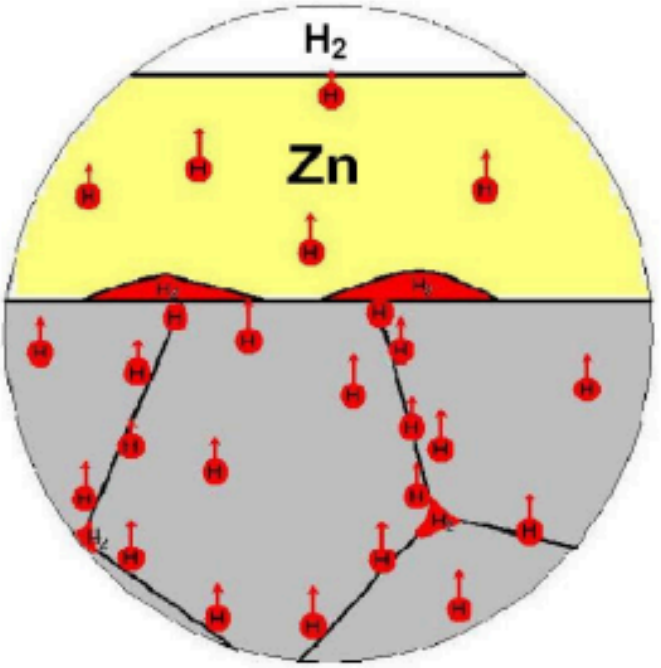
Petr Szelag [a], Jakub Svoboda [b], Hana Hrdinová [b], Michal Pakosta [b], Michael Bartl [c]
[a] Pragochema, s.r.o., Praha, vyzkum@pragochema.cz
[b] FS ČVUT v Praze
[c] HBB, s.r.o., Bezdružice

Vliv difúze atomárního vodíku v ocelových materiálech a jeho rekombinace na vodíkovou molekulu je dobře známa [1,2,3]. Zejména v pevnostních ocelích způsobuje vodíkovou křehkost a snížení únavových vlastností ocelí [obr.1.]. Atomární vodík se na povrchu oceli objevuje při řadě technologických operací povrchových úprav kovů, jako moření, katodické odmaštění, elektrolytické pokovování, fosfátování apod.

Méně diskutované a známé jsou důsledky navodíkování ocelí v následných povrchových úpravách, kdy atomární vodík difunduje ven ze základního materiálu a působí problémy zejména na fázovém rozhraní kovu a na něm neneseném povlaku. V galvanotechnice jsou známy vady zinkových povlaků z alkalických zinkovacích lázní, kdy dochází k rekombinaci vodíku na rozhraní ocel zinkový povlak. Způsobuje to nižší difúzní koeficient atomárního vodíku v zinkovém povlaku oproti oceli. Zinek má totiž těsnější šesterečné uspořádání krystalové mřížky, než krychlová prostorově středěná mřížka feritické oceli. Proto dochází k hromadění a rekombinaci atomárního vodíku na fázovém rozhraní obou kovů. Tento jev společně s vnitřním pnutím zinkových povlaků přispívá ke zhoršení přilnavosti, k tvorbě prasklin, puchýřů nebo odlupování zinkových povlaků [obr.2.].



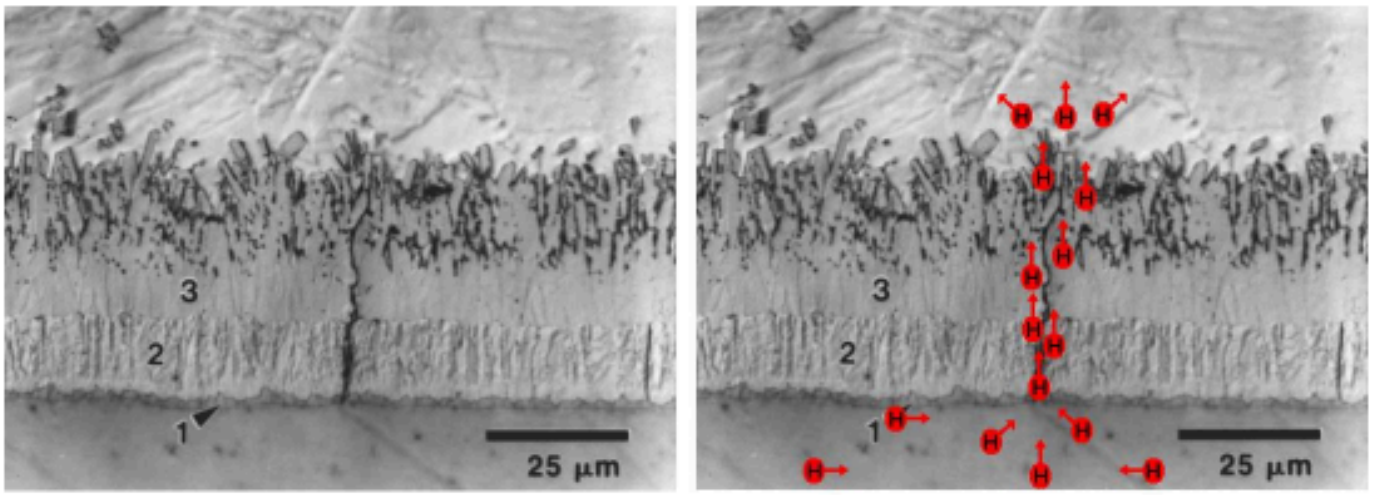
Obr.1. Rekombinace vodíku v oceli Tafelovou reakcí



Obr.2. Rekombinace vodíku na fázovém rozhraní

V tomto sdělení byl zkoumán vliv úniku vodíku z žárově pozinkované oceli a defekty, které únik vodíku způsobí při následném lakování práškovým plastem. Při žárovém zinkování běžných ocelí se ocel odmašťuje a následně moří v kyselinách, aby se odstranila rez a okuje. Při vlastním zinkování většina vodíku z oceli unikne při ohřevu oceli na teplotu zinkování okolo 450°C. Doba zinkování je však poměrně krátká, takže v základním materiálu zůstávají zbytky difuzibilního vodíku. Tyto zbytky atomárního vodíku, mohou způsobovat defekty lakové vrstvy, protože přednostně unikají defekty ve vrstvě žárového zinku.

Žárovým zinkováním dochází k velmi pevnému propojení zinkového povlaku a oceli tvorbou intermetalických fází. Na rozdíl od galvanického zinkování, nedochází k rekombinaci vodíku na fázovém rozhraní a odtržení zinkové vrstvy. Vodík hledá vhodná místa pro únik z oceli a nachází je zejména v místech defektů v zinkové vrstvě [obr.3.]. Intenzita unikání vodíku je akcelerována zvýšenou teplotou při vypalování nátěrové hmoty. Na místech defektů pak vznikají vady lakové vrstvy, nejčastěji puchýře nebo kráterky.



Obr.3. Defekt ve vrstvě žárového zinku a cesta úniku vodíku z povlaku.

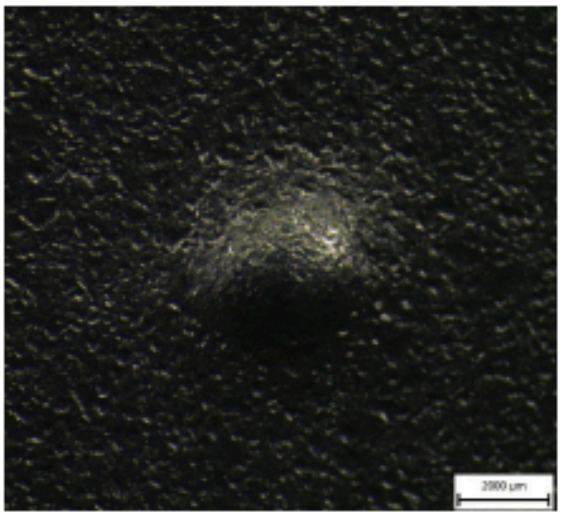
Defekty v lakové vrstvě po žárovém zinkování byly testovány na dvanácti vzorcích zokujené konstrukční oceli o rozměrech 150x100x10 mm. Vzorky byly podrobeny moření v kyselině chlorovodíkové, zředěné v poměru 1:1 vodou. Polovina vzorků byly mořena v kyselině bez inhibitoru a druhá polovina v kyselině s 1% inhibitoru Pragolod AC 202, doba moření byla 40 minut. Následně byly vzorky žárově zinkovány (v HBB s.r.o.) a převezeny k lakování práškovým plastem a vyhodnocení (FS ČVUT). Polovina vzorků byla před lakováním žíhána pro odstranění zbytků vodíku při teplotě 200 °C po dobu 4 hodin. Přehled vzorků uvádí [Tab.1].

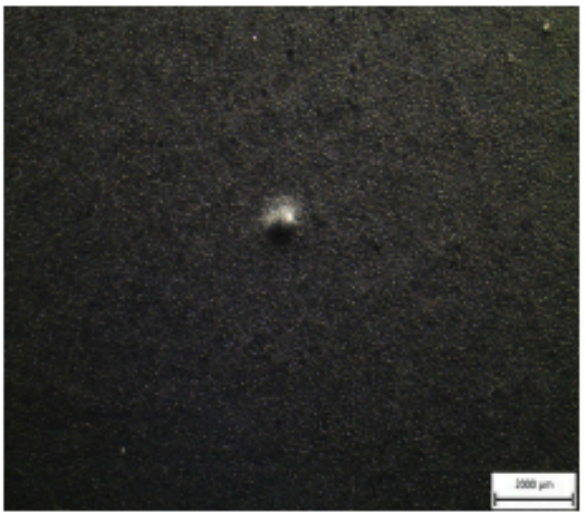
Tab.1. Přehled zpracování vzorků, průměrná tloušťka nátěru a procentické vyhodnocení počtu vad na povrchu opatřeném práškovým plastem.

Č. vzorku	Moření HCl [1:1, 40 min]	Inhibitor [1%]	Žíhání [200 °C, 4 hod]	Tloušťka nátěru [µm]	Vady nátěru [%]
1	ano	-	-	114,4	**1,3**
2	ano	-	-	121,5	**1,4**
3	ano	-	-	125,6	**0,9**
4	ano	-	ano	94,8	**0,5**
5	ano	-	ano	96	**0,3**
6	ano	-	ano	104,8	**0,5**
7	ano	ano	-	108,8	**0,2**
8	ano	ano	-	116,4	**0,2**
9	ano	ano	-	134,0	**0,2**
10	ano	ano	ano	108,0	**0,4**
11	ano	ano	ano	106,0	**0,2**
12	ano	ano	ano	102	**0,2**

Pro vyhodnocení vad nátěrového povlaku byla použita zařízení – Mikroskop OLYMPUS SZ 2M, tloušťkoměr Positector 5000. Vady a jejich procentuální plocha na povlaku byly hodnoceny obrazovou analýzou, pomocí programu Inkscape. Program dokáže ohraničit plochu vady povlaku na nasnímaném obrázku a následně vypočítat procento plochy vad z celkově nalakované plochy. Výsledky jsou uvedeny v Tab.1.

Typické vady nátěru, vyvolané vodíkem, unikajícím defekty v zinkové vrstvě, jsou znázorněny na obrázcích č.4. a č.5.





Obr.4. a 5. Typické vady nátěru vyvolané únikem vodíku ze defektů v zinkovém povlaku

Z naměřených hodnot je zřejmé, že počet vad a jejich plochu významně snižuje použití inhibitoru moření aplikovaného v mořící kyselině. Použití inhibitoru při moření je účinnější, než tepelné zpracování vzorků před nanesením a vypálením nátěrové hmoty.

Literatura:

[1] P. Szelag; M. Bartl, Odmašťování v kyselé odmašťovací lázni a netoxické inhibitory moření, *Konstrukce*, vol.9, no.6, 2010, str. P21 – P24

[2] L. Diblíková, V. Jeníček, P. Hradec, M. Valeš, P. Szelag, Mechanical and electrochemical evaluation of organic inhibitors effect on mild steel damage by hydrogen, Procedia Engineering 74 (2014) 303 – 308

[3] Valeš, Bláhová, Szelag, Faltýnková, Vývoj a zkoušky mořících inhibitorů snižujících nebezpečí vodíkové křehkosti. 57. Mezinárodná galvanická konferencia, 24.-25.jún 2015, str. 6-19, Kočovce, Slovensko, ISBN 978-80-227-4378-5

[4] Svoboda, J., Hrdinová, H., Pakosta, M., Szelag, P., Vady organických povlaků způsobené vodíkem, Povrcháři 06/2015, ISSN 1802-9833.

Podklady pro tuto publikaci byly získány v rámci řešení Programu na podporu aplikovaného výzkumu a experimentálního vývoje ALFA, s finanční podporou Technologické agentury České republiky - projekt TA03010844.